



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 洗浄容器内で、被洗浄半導体ウエハ表面上に、超臨界状態の洗浄物質をさらしつつ、上記洗浄容器内よりもより高压で形成した洗浄物質の固体微粒子を噴射して洗浄することを特徴とする、半導体ウエハの洗浄方法。

【請求項2】 洗浄容器内で、超臨界状態の洗浄物質による洗浄が完了した後、被洗浄半導体ウエハを急速に冷却することにより、半導体ウエハ表面上に洗浄物質の固体層を形成する工程と、

高压洗浄容器内を大気圧まで減圧し、該減圧後、上記半導体ウエハを加熱して、表面の上記固体層を昇華させて除去する工程とを有することを特徴とする、半導体ウエハの洗浄方法。

【請求項3】 洗浄容器内で、被洗浄半導体ウエハ表面上に、超臨界状態の洗浄物質をさらしつつ、上記洗浄容器内よりもより高压で冷却することにより形成した洗浄物質の固体微粒子を噴射して洗浄する工程と、

洗浄容器内で、超臨界状態の洗浄物質による洗浄が完了した後、被洗浄半導体ウエハを急速に冷却することにより、半導体ウエハ表面上に洗浄物質の固体層を形成する工程と、

高压洗浄容器内を大気圧まで減圧し、該減圧後、上記半導体ウエハを加熱して、表面の上記固体層を昇華させて除去する工程とを有することを特徴とする、半導体ウエハの洗浄方法。

【請求項4】 上記超臨界状態の洗浄物質と固体微粒子の洗浄物質とは同一の物質を用いたことを特徴とする、請求項1又は請求項3記載の半導体ウエハの洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体ウエハの洗浄に関するものであり、特に、超臨界流体を使用した半導体ウエハの洗浄方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 分子量が低い安定した物質は、図2の相図に示すような固有の臨界温度( $T_c$ )、臨界圧力( $P_c$ )で特徴づけられている臨界点をもち、臨界点以上の温度と圧力の状態では、液体と気体との区別ができない状態が形成される。このような状態の流体は、超臨界流体と呼ばれ、圧力をいくら増加しても、液体や気体への凝縮が生じない。

【0003】 例えば、超臨界流体としては、二酸化炭素( $CO_2$ )が工業的に広く使用されている。これは、二酸化炭素( $CO_2$ )が適当な臨界点( $T_c = 31^\circ C$ 、 $P_c = 73 \text{ atm}$ )を有しており、毒性、腐食性、引火性がなく安全であること、及び経済的であることによる。この超臨界流体中では、有機物の溶解度が気体状態に比べ著しく大きくなる。

【0004】 また、液体状態に比べて粘性が低いため、

細い穴などの微細構造内部に浸透しやすく、また、液体状態に比べて拡散係数が大きいので、短時間で溶解した有機物を拡散できるという特徴がある。このため、微細化、構造の複雑化が進んでいる、高集積半導体回路製造工程における、半導体ウエハの洗浄に有効な技術である。

【0005】 図3は、特開昭63-179530号公報に開示されている、従来技術における超臨界流体を使用した半導体ウエハ洗浄装置の典型的な装置構成を示す。

【0006】 ウエハ100を入れた高压洗浄容器101に液体ポンプ106と加熱器108によって臨界点以上に加圧、昇温した洗浄物質が注入口109より注入され、ウエハ表面の汚染物が超臨界流体中に抽出される。

【0007】 汚染を含んだ超臨界流体は排出口115より高压容器から排出され、臨界圧以下に減圧した回収容器117に通される。回収容器117内では、超臨界状態の洗浄物質が気体状態になり、汚染物質の溶解度が低下するため、ウエハ表面から抽出された汚染物質が容器内に析出する。

【0008】 汚染物質が除去された気体状態の洗浄物質をフィルタ104に通し、冷却器105で液化させた後、再び圧送ポンプと加熱器で超臨界状態にして高压容器に注入して洗浄物質を循環させる。

【0009】 上述の洗浄が完了後、バルブ119を開き、排出口120より高压洗浄容器の洗浄物質を排気して、高压洗浄容器内を大気圧に減圧して、ウエハを乾燥させる。回収容器内にたまつた汚染物質はバルブ121を開いて外部に取り出される。

【0010】 【発明が解決しようとする課題】 超臨界流体を使用した従来の半導体ウエハ洗浄技術における装置上、プロセス上の問題点として以下の事項が挙げられる。

【0011】 まず、超臨界流体状態の洗浄物質は、半導体ウエハ表面に付着している有機物等の無極性分子を溶解して抽出することができるが、超臨界流体には、パーティクルのエッチング作用がない。そのため、ウエハ表面のパーティクルを薬液を使用する洗浄の場合のように効率よく除去できない。

【0012】 従来の洗浄装置では、高压容器内で減圧されて、洗浄物質が超臨界状態から気体状態に変化すると、洗浄物質中に溶出している汚染物質の溶解度が低下して、ウエハ表面や高压容器の内壁に汚染物質が付着する逆汚染が生じる。また、減圧の際に、乱流が生じてウエハ表面にパーティクルが付着しやすくなる。

【0013】 本発明は、超臨界流体を使用する半導体ウエハの洗浄において、パーティクルの除去能力を向上させること、及び減圧時の逆汚染を抑制することを目的とする。

【0014】 【課題を解決するための手段】 請求項1記載の本発明の

半導体ウエハの洗浄方法は、洗浄容器内で、被洗浄半導体ウエハ表面に、超臨界状態の洗浄物質をさらしつつ、上記洗浄容器内よりもより高圧で形成した洗浄物質の固体微粒子を噴射して洗浄することを特徴とするものである。

【0015】また、請求項2記載の本発明の半導体ウエハの洗浄方法は、洗浄容器内で、超臨界状態の洗浄物質による洗浄が完了した後、被洗浄半導体ウエハを急速に冷却することにより、半導体ウエハ表面に洗浄物質の固体層を形成する工程と、高圧洗浄容器内を大気圧まで減圧し、該減圧後、上記半導体ウエハを加熱して、表面の上記固体層を昇華させて除去する工程とを有することを特徴とする、半導体ウエハの洗浄方法である。

【0016】また、請求項3記載の本発明の半導体ウエハの洗浄方法は、洗浄容器内で、被洗浄半導体ウエハ表面に、超臨界状態の洗浄物質をさらしつつ、上記洗浄容器内よりもより高圧で冷却することにより形成した洗浄物質の固体微粒子を噴射して洗浄する工程と、洗浄容器内で、超臨界状態の洗浄物質による洗浄が完了した後、被洗浄半導体ウエハを急速に冷却することにより、半導体ウエハ表面に洗浄物質の固体層を形成する工程と、高圧洗浄容器内を大気圧まで減圧し、該減圧後、上記半導体ウエハを加熱して、表面の上記固体層を昇華させて除去する工程とを有することを特徴とする、半導体ウエハの洗浄方法である。

【0017】更に、請求項4記載の本発明の半導体ウエハの洗浄方法は、上記超臨界状態の洗浄物質と固体微粒子の洗浄物質とは同一の物質を用いたことを特徴とする、請求項1又は請求項3記載の半導体ウエハの洗浄方法である。

【0018】上記構成を用い、被洗浄半導体ウエハがさらされる超臨界雰囲気よりも高い圧力で形成した洗浄物質の固体微粒子をウエハに噴射すると、半導体ウエハ表面に静電気力等によって強固に付着しているパーティクルは、主に洗浄物質の固体微粒子との衝突により除去される。

【0019】また、超臨界雰囲気よりも高い圧力で形成した洗浄物質の固体微粒子がウエハ表面で融解して超臨界流体に相変化する際に、ウエハ表面に局所的な圧力パルスが発生し、パーティクルの除去効果が向上する。これらの物理的な力は、被洗浄ウエハを覆っている汚染有機物膜の破壊にも有効であるので、有機物汚染に対する洗浄効果も向上する。

【0020】また、高圧洗浄容器内を超臨界状態から大気圧に減圧する前に、ウエハを急冷することによって、高圧洗浄容器内の雰囲気を超臨界状態に保持したまま、洗浄物質の固体薄膜層を被洗浄半導体ウエハ表面に形成する。この固体薄膜層は、電気的に活性でパーティクルを引き付けやすいシリコン面やアルミニウム、チタン等のウエハ表面膜を不活性化するために、減圧時の乱流に

よって発生するパーティクルの付着が抑制される。

【0021】更に、この固体薄膜層の表面に付着したパーティクルや汚染有機物は、この固体薄膜層を高圧洗浄容器を大気圧に減圧後、気体に昇華させることによって、リフトオフされるので、半導体ウエハ表面への逆付着が抑制される。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、一実施の形態に基づいて、本発明を詳細に説明します。

10 【0023】図1は本発明の実施の形態の超臨界流体を使用した半導体ウエハ洗浄装置の概略図を示す。尚、本実施の形態で使用する洗浄物質は二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)である。

【0024】以下、図1を用いて、本発明の一実施の形態の半導体ウエハの洗浄工程を説明する。

【0025】まず、被洗浄ウエハ100は高圧洗浄容器101内の冷却、加熱機構を備えたウエハステージ102に置かれる。バルブ103から、温度が20~30℃、圧力が40~50atmの気体CO<sub>2</sub>が注入される。そして、ガスフィルタ104によってパーティクルを除去された気体CO<sub>2</sub>は冷却器105で10~20℃に冷却されて液化した後、液体ポンプ106で75~85atmの超臨界圧力以上に加圧される。

【0026】この液化CO<sub>2</sub>の一部は、流量調節バルブ107で分岐して、加熱器108で35~40℃に加熱され、超臨界流体になり、注入口109から高圧洗浄容器101内に送られる。

【0027】また、液体ポンプ106で加圧された液化CO<sub>2</sub>の一部は液体ポンプ110によって更に100~120atmに加圧される。この加圧された液化CO<sub>2</sub>の一部は流量調節バルブ111で分岐して、固体微粒子形成器112に送られ、CO<sub>2</sub>固体微粒子となる。

【0028】このCO<sub>2</sub>固体微粒子は、液化CO<sub>2</sub>を口径が数μm~数10μm程度の微細孔から噴出させて-60℃以下に急速冷却することによって形成することができる。固体微粒子形成器112で形成されたCO<sub>2</sub>固体微粒子は、液体ポンプ110で加圧された液化CO<sub>2</sub>の一部を加熱器113で35~40℃に加熱した超臨界流体をキャリアとして、注入口114より高圧洗浄容器内に送られて、被洗浄ウエハ表面に噴出される。

【0029】被洗浄ウエハ表面に噴出されたCO<sub>2</sub>固体微粒子はウエハ表面に衝突後、融解して超臨界状態になり、排出口115より注入口109から注入された超臨界状態のCO<sub>2</sub>とともに高圧洗浄容器から排出される。

【0030】排出された超臨界状態のCO<sub>2</sub>は調圧弁116で50~60atmに減圧されて気体状態になり、回収容器117内でCO<sub>2</sub>内に溶解している汚染物質を析出する。回収容器117内のCO<sub>2</sub>は調圧弁118で40atmに減圧され、再び上記循環系に送られる。

【0031】上記洗浄が完了後、高圧洗浄容器内のウエ

ハステージを-80°C以下に急速に冷却し、被洗浄ウエハ表面にCO<sub>2</sub>の薄い固体層を形成した後、バルブ119を開き排気口120より高圧洗浄容器内に超臨界状態CO<sub>2</sub>を排出して高圧洗浄容器内を大気圧に減圧する。

【0032】高圧洗浄容器内が大気圧に戻った後、ウエハステージを20~30°Cに加熱して、ウエハ表面の固体CO<sub>2</sub>層を昇華し、乾燥する。これにより、固体薄膜層に汚染物質やパーティクルが付着しても、この昇華して除去する際に、リフトオフされ除去できる。また、回収容器内にたまつた汚染物質はバルブ121を開いて外部に取り出される。

【0033】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明を用いることにより、半導体ウエハ表面に付着している有機物の除去能力を向上させ、ウエハ表面のパーティクルを液体を使用する洗浄の場合のように効率よく除去することが可能となる。

【0034】また、高圧容器内を減圧して、ウエハを乾燥させる際に、ウエハ表面に洗浄物質の固体薄膜層を形成しておくことによって、汚染物質の溶解度低下による汚染物質の再付着や、乱流の発生によるパーティクルの付着を抑制することが可能となる。この固体薄膜層に汚染物質やパーティクルが付着しても、表面の固体薄膜層を昇華して除去する際に、リフトオフされ除去できる。

【0035】また、超臨界状態の洗浄物質と固体微粒子の洗浄物質と同じ洗浄物質として、洗浄装置の簡

略化が図れる。

【0036】上記洗浄効果の改善と逆汚染の抑制効果によって、微細構造を有する半導体集積回路製造工程における歩留まりを向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の超臨界流体を用いた洗浄装置の構成を示す図である。

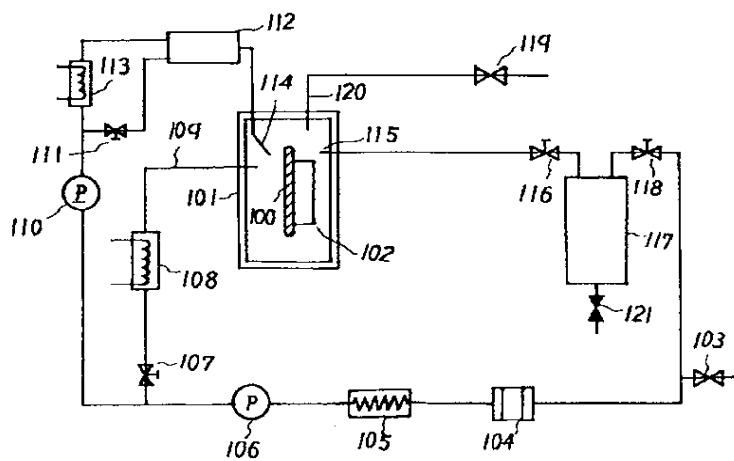
【図2】超臨界状態の説明に供する図である。

【図3】従来技術の超臨界流体を用いた洗浄装置の構成を示す図である。

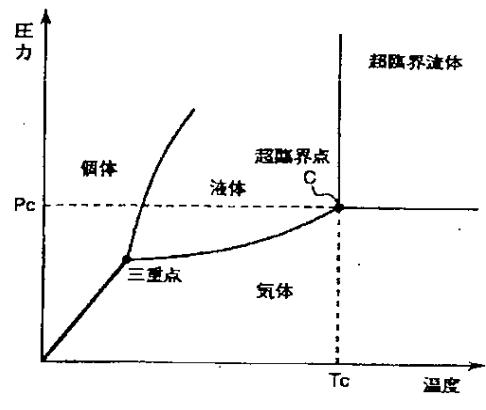
【符号の説明】

- 100 被洗浄ウエハ
- 101 高圧洗浄容器
- 102 ウエハステージ
- 103、119、121 バルブ
- 104 ガスフィルタ
- 105 冷却器
- 106、110 液体ポンプ
- 107、111 流量調節バルブ
- 108、113 加熱器
- 109、114 注入口
- 112 固体微粒子形成器
- 115 排出口
- 116、118 調圧弁
- 117 回収容器

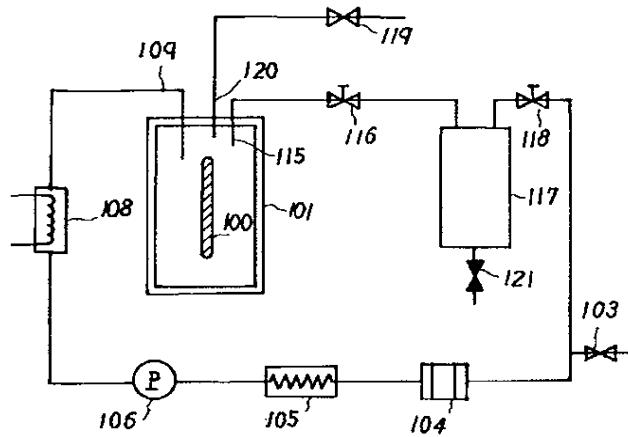
【図1】



【図2】



【図3】



PAT-NO: JP410209101A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10209101 A

TITLE: CLEANING METHOD FOR SEMICONDUCTOR WAFER

PUBN-DATE: August 7, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

OKI, ICHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

SHARP CORP N/A

APPL-NO: JP09009883

APPL-DATE: January 23, 1997

INT-CL (IPC): H01L021/304

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the removal capability of particles and to suppress reverse contamination at the time of decompression in the cleaning of a semiconductor wafer by means of using supercritical fluid.

SOLUTION: The wafer to be cleaned 100 is placed on a wafer stage 102 provided with cooling and heating mechanisms in a high pressure cleaning container 101. Then, CO<sub>2</sub> is heated to 35-40°C by a heater 108, is set to be supercritical fluid and it is sent into the high pressure cleaning container 101 from a filling port 109. Then, CO<sub>2</sub> solid fine particles are sent into the high pressure cleaning container from the filling port 114 as carriers and they are jetted on the surface of the cleaned wafer.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

h

e c che e

e f

e